Die Synthese des β-Conicëins.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

Sonnabend, den 18. April 1908, Mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Gotthold Friedrich.

ACAD
MED BIBL

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Willy Herrmann,**
Assistent am agriculturchemischen Institut.
Herr cand. phil. **Alfred Bulla.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1908.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, den 4. März 1908

Seinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0027

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1907 bis Wintersemester 1908 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Dem Leiter dieses Instituts,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. Ladenburg

erlaube ich mir für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Dank bin ich

Herrn Privatdozenten

Dr. Löffler

verpflichtet, von dem die Anregung zur vorliegenden Arbeit ausging. Seine liebenswürdige Unterstützung während meiner Arbeit und das ausserordentliche Interesse, welches er mir entgegenbrachte, werden mir immer in dankbarer Erinnerung bleiben.

Ferner gestatte ich mir den Herren

Prof. Dr. O. Lummer

Prof. Dr. W. Kükenthal

und

Prof. Dr. E. Kühnemann

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit stets bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich den Herren

Prof. Dr. Herz

und

Dr. Sackur

für die wertvolle Förderung während meiner Studienzeit im Laboratorium der Universität.

Betrachtet man die Theorien, welche die Chemie im Laufe des letzten Jahrhunderts beherrscht haben, so kann man auch hier eine Entwicklung feststellen, die von einfachen Vorstellungen zu komplizierten übergeht.

Als man sich nämlich eingehender mit den Verbindungen des Kohlenstoffs zu beschäftigen begann, stiess man immer wieder auf die in der organischen Chemie so zahlreichen Fälle der Isomerie und sah bald die Notwendigkeit ein, immer tiefer in die Gliederung der Moleküle einzudringen und sich über die Ordnung der Atome innerhalb der Molekeln klar zu werden.

Während am Anfange des Jahrhunderts zur Bestimmung einer organischen Verbindung, die aus ihrer Analyse sich ergebende empirische Formel genügte, so trat schon in den ersten Jahrzehnten, auf Grund der klassischen Arbeiten von Gay-Lussac über das Cyan[1]), von Liebig und Wöhler über das Benzoyl[2]) und von Bunsen über das Kakodyl[3]) ein Fortschritt ein und führte zur Aufstellung der Radikaltheorie[4]), (1830—1845) die auch für die spätere Zeit von Bedeutung geblieben ist.

Ihr folgte die Typentheorie (1848—58), die von Dumas begründet und von Gerhardt[5]) entwickelt wurde. Sie fasste solche Verbindungen zusammen, die verschiedene

---

[1]) Ann. **95**, 134.

[2]) Ann. **3**, 249.

[3]) Ann. **31**, 175; **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1.

[4]) Ladenburg, Entwicklungsgesch. der Chemie, E. v. Meyer, Geschichte der Chemie.

[5]) Ann. chim. phys. **37**, 331.

Radikale enthalten, aber ähnliche chemische Eigenschaften zeigen.

Eine ausserordentliche Uebersicht über die organischen Verbindungen wurde durch sie zwar ermöglicht, doch konnte das Problem der Konstitutionsforschung hierdurch noch keine befriedigende Lösung finden.

Ein besonderer Fortschritt in der Theorie der Wissenschaft ist durch Kékulé[1]) zu verzeichnen, der erkannte, dass jedes Element seinen besonderen „Ersetzungs- oder Verbindungswert" mit Wasserstoff habe. Er versuchte die bis dahin unverständlichen Isomeriefälle dadurch aufzuklären, dass er die Gliederung der Moleküle bis auf die Bindungen der einzelnen Elementaratome unter einander verfolgte und seine Atomverkettungstheorie aufstellte.

Diese Strukturtheorie, die auf dem Begriffe der Valenz[2]) basiert, bildete schliesslich den Uebergang zur Erörterung der Frage über die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls, auf die sie keine Antwort zu geben vermochte und somit auch den Uebergang zur heutigen Stereochemie.

Den Anlass hierzu gaben die Arbeiten Pasteurs[3]), der in seinen „Recherches sur la dissymmétrie moléculaire des produits organiques naturels" den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und hemiëdrischer Krystallform aufdeckte und zugleich zeigte, dass die optischen Antipoden sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten.

Nachdem im Jahre zuvor (1873) Wislicenus zuerst auf die Unzulänglichkeit der Strukturisomerie, physikalische Isomerien zu erklären, hingewiesen hatte und ausdrücklich betonte, dass, auf Grund seiner Untersuchungen über die Gährungs- und Fleischmilchsäure, „die Tatsachen dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher

---

[1]) A. **104**, 129; **106**, 129; 136.

[2]) Walden, B. **35**, 2018. Gomberg, B. **33**, 3161; **35**, 1839. Knorr, A. **279**, 202. Thiele, A. **306**, 37. Knoevenagel, A. **311**, 194. Werner, A. **322**, 268. Abegg, Z. a. Ch. **43**, 122.

[3]) Ostwald's Klassiker No. 28 von M. u. H. Ladenburg.

Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären," führten van't Hoff[1]) und Le Bel[2]) (1874), fast gleichzeitig und unabhängig von einander den bis dahin unbestimmten Begriff der molekularen Asymmetrie auf bestimmte Bedingungen der räumlichen Gruppierung der Atome zurück. Durch Einführung des Begriffes vom „asymmetrischen Kohlenstoffatom", dessen vier Valenzen an vier verschiedene Atomgruppen gebunden sind, und das sich selbst im Mittelpunkte eines regulären Tetraëders befindet, wurden sie die Begründer der jetzt noch geltenden Anschauungen in der Raumchemie.

Als weitere Anzeichen der neuen Entwicklungsepoche verdienen noch genannt zu werden die Prismenformel Ladenburgs[3]) für das Benzol und die Betrachtungen von Graebe über die Phtalsäure. Von grosser Bedeutung wurden ferner noch die Untersuchungen von Wislicenus[4]) (1887) über die Stereoisomerie der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, wodurch der Forschung ein neues Feld geschaffen wurde. Es ist natürlich, dass man versucht hat, in das Wesen der optischen Aktivität tiefer einzudringen, den Einfluss zu erforschen, den chemische wie physikalische Faktoren verschiedenster Art auf dasselbe ausüben.

Durch die von van't Hoff-Le Bel geschaffene Lehre war man in den Stand gesetzt, die optische Aktivität vorherzusagen oder zu erzeugen; sollten da nicht auch Schlüsse auf Sinn und Grösse der Aktivität möglich sein?

Die Lösung dieser Frage, quantitative Beziehungen zwischen der Grösse der Drehung und der Natur des asymmetrischen Kohlenstoffatoms aufzufinden, beschäftigt in hohem Masse die heutige stereochemische Forschung.

---

[1]) J. H. van't Hoff: La chimie dans l'espace, Rotterdam 1875.
[2]) Ber. [2] **22**, 337. [3] **3**, 788; **7**, 613 — C. r. **114**, 304.
[3]) B. **23**, 1010.
[4]) B. **21**, 581.

P. Guye[1]) hat bekanntlich zuerst auf die quantitativen Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung der betreffenden asymmetrischen Moleküle aufmerksam gemacht. Dieser Forscher glaubte, dass das Drehungsvermögen jeder aktiven Substanz, das ihrem Asymmetriegrade proportional sein soll, nur durch die Masse der Radikale, welche mit dem asymmetrischen Atome verbunden sind, bedingt sei. Er drückte infolgedessen den Asymmetriegrad des Moleküls durch eine besondere Massenfunktion, das sogenannte „Asymmetrieprodukt“ aus.

Zu einer ähnlichen Anschauung gelangte fast gleichzeitig Crum Brown[2]). Man ist indessen mit diesem Problem nicht viel über ein Anfangsstadium bisher hinausgekommen, da die grosse Zahl von diesbezüglichen Untersuchungen wenig befriedigende Ergebnisse geliefert hat. Besonders hat man darauf hingewiesen, dass ein übereinstimmender Verlauf der beiden Funktionen — des Drehungsvermögens und des Asymmetrieproduktes — im Allgemeinen nur ausnahmsweise vorkommt!

Chr. Winther[3]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass alle Versuche von geringem Erfolge bleiben müssen, wenn man nicht statt der Aenderung einer einzigen Eigenschaft, jeden bekannten Faktor in Rechnung zieht, um zu einer quantitativen Beherrschung des Materials zu gelangen.

Zur Prüfung der Beziehungen zwischen Drehungswinkel und chemischer Zusammensetzung sind vielfach die Ester des aktiven Amylalkohols verwendet worden, insbesondere bei den Untersuchungen über strukturisomere Körper. Hierbei wurden die Untersuchungen in verschiedener Weise variiert.

In der ersten Klasse wurde die Isomerie herbeigeführt durch Verschiebung eines aktiven Radikals innerhalb des

---

[1]) Guye, Arch. Sc. Phys. et Nat. [3] **26**, 1891. Compt. rend. **110**, 714; **111**, 745; **114**, 973; **116**, 1133; 1454; **119**, 906; **120**, 157. Bull. Soc. Ch. [3] 15.

[2]) Crum Brown, Proc. R. Soc. Edinb. **17**, 181.

[3]) Winther, Z. f. physik. Ch. **55**, 257; **56**, 703.

Moleküls, zum Beispiel: Amylessigsäure, essigsaures Amyl. Folgende Werte sind einer Tabelle von Walden[1]) über diese Verhältnisse entnommen:

Amylessigsäure $[\alpha]_D = + 8{,}53$
Essigsaures Amyl $[\alpha]_D = + 2{,}50$

Diamylessigsäure $[\alpha]_D = + 18{,}27$
Amylessigsaures Amyl $[\alpha]_D = + 7{,}01$

Ferner finden Guye und Chavanne[2]) für:
Valeriansaures Methyl + 16,83
Ameisensaures Amyl + 2,01

In diesen Fällen ist der Unterschied im Drehungsvermögen sehr gross.

In der zweiten Klasse der Isomeriefälle liess man das Alkoholradikal aktiv und brachte es in Verbindung mit isomeren inaktiven Säuren.

Die auftretenden Unterschiede im Drehungsvermögen sind gering.

z. B.[3]):

norm. buttersaures Amyl $[\alpha]_D = + 2{,}97$
iso- „ „ $[\alpha]_D = + 2{,}83$
norm. brombutters. „ $[\alpha]_D = + 2{,}27$
iso- „ „ „ $[\alpha]_D = + 2{,}53$

Führte man weiterhin, bei inaktivem Alkoholradikal, aktive isomere Säuren ein, so blieb auch hier der Unterschied in der spezifischen Drehung sehr gering. s. B.[4]):

N-butyryläpfelsaures Methyl . . . . . $]\alpha]_D = - 22{,}44$
Iso-butyryläpfelsaures Methyl . . . . . $]\alpha]_D = - 22{,}36$
Norm-butyryläpfelsaures Aethyl . . . . . $[\alpha]_D = - 22{,}22$
Iso-butyryläpfelsaures Aethyl . . . . . $[\alpha]_D = - 21{,}99$
α-Brom-N-butyrylapfelsaures Aethyl . . . $[\alpha]_D = - 24{,}76$
α-Brom-Iso-butyryläpfelsaures Aethyl . . $[\alpha]_D = - 22{,}57$

---

[1]) Walden, Z. phys. Chemie **15**, 638.
[2]) Arch. phys. nat. [4] **1**, 55.
[3]) Walden, Z. phys. Chemie **15**, 638.
[4]) Walden, Z. ppys. Chemie **17**, 245.

Schliesslich führte man in aktive Säuren isomere inaktive Alkohole ein:

[1]) Valeriansaures N-Butyl . . . . . $[\alpha]_D = + 10{,}60$
„ I- „ . . . . . $[\alpha]_D = + 10{,}48$

[2]) Glycerinsaures N-Propyl . . . . $[\alpha]_D = - 12{,}94$
„ I- „ . . . . $[\alpha]_D = - 11{,}82$
„ N-Butyl . . . . . $[\alpha]_D = - 11{,}02$
„ I- „ . . . . . $[\alpha]_D = - 14{,}23$

Zu bemerken ist hierbei, dass der Wert der Isoverbindungen teis grösser, teils kleiner ist, als der der normalen Verbindungen.

Den Einfluss der Ortsisomerie bei Benzolderivaten auf das Drehungsvermögen, also die Veränderung, welche ein und derselbe Substituent in der ortho- meta- und para-Stellung eines Benzolkerns auf ein mit diesem verbundenes, asymmetrisches Kohlenstoffatom bewirkt, hat wohl zuerst Binz[3]) untersucht. In neuerer Zeit haben sich Guye und Chavanne, Guye und Welt, Rawitzer u. a. auf diesem Gebiete betätigt. Frankland und Warton[4]) z. B. studierten die Ester der Ditoluylweinsäure

$$C_6H_4(CH_3)(CO)O - CH - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$C_6K_4(CH_3)(CO)O - CH - COOH$$

und fanden, dass das Drehungsvermögen verschieden ist, je nach der Stellung des Substituenten, ohne dass die Masse sich irgendwie verändert hätte.

---

[1]) Guye u. Chavanne, C. r. **116**, 1454.

[2]) Frankland u. Mac Gregor, J. chem. Soc. **63**, 524.

[3]) Binz, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 723.

[4]) Guye u. Chavanne, Bull. Soc. chim. [3] **15**, 177. C. r. **119**, 906; **120**, 452. Guye u. Welt, Ann. chim. phys. [7] **7**, 142. Rawitzer, Dissertation Zürich 96. Frankland u. Warton, Jour. chem. Soc. **69**, 1309; 1583. Guye u. Babel, Arch. des sciences phys. et nat. Genève [4] **7**, 23. Haller u. Müller, Compt. rend. **128**, 1370. Forster, Journ. Chem. Soc. **75**, 1449.

Die Para-Verbindungen haben den höchsten Drehungswert, die Ortho-Verbindungen den kleinsten. Zu bemerken ist, dass bei einigen Carvoximen das spezifische Drehungsvermögen im umgekehrten Sinne zunimmt, sodass die Ortho-Verbindungen höher aktiv sind als die Meta- und diese höher als die Para-Verbindungen.

Folgende Resultate wurden von Cohen[1]), Briggs[2]) und Raper erhalten:

Menthylester von	Chlorbenzoesäure	Brombenzoesäure	Nitrobenzoesäure	Benzoesäure
Temperatur	20°	20°	65°	20°
ortho-	—195,0°	—205°	—381,2°	—
meta-	—236,9°	—238,7°	—251,1°	—236,3°
para-	—337,3°	—238,8°	—234,8°	—

Auch über stereoisomere[3]) Körper liegen einige Untersuchungen vor. Sie erstrecken sich auf die aktiven Amylester der Maleïn-, Chlormaleïn-, Brommaleïn-, Citraconsäure und ihre Derivate. Es zeigte sich, dass der fumaroiden Form eine im Durchschnitt um 4,5° höhere Molecularrotation zukommt, als der maleïnoiden z. B.

Diamylester[4])

	$[\alpha]_D$	$[M_D]$	Diff.
der Fumarsäure . . .	+ 5,93,	15,17	+ 3,35
Maleïnsäure	+ 4,62,	11,82	
Chlorfumarsäure . . .	+ 5,78,	16,78	+ 5,08
Chlormaleïnsäure . .	+ 4,03,	11,70	
Bromfumarsäure . . .	+ 5,99,	20,07	+ 4,71
Brommaleïnsäure . . .	+ 4,58,	15,36	
Mesaconsäure	+ 5,93,	16,01	+ 4,84
Citraconsäure	+ 4,14,	11,17	
		Mittel:	4,5

[1]) Cohen, Raper, Trans. **85**, 1262, 1271.

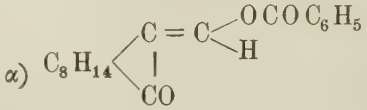
[2]) Briggs, Cohen, Trans. **83**, 1213 (1901).

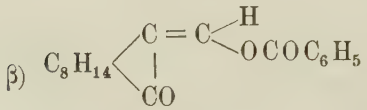
[3]) Walden, Z. f. Physik. Chemie **15**, 638; **20**, 377. Hurtwall, Dissertation, Helsingfors 1904.

[4]) Walden, Z. phys. Chemie **20**, 377.

Die gesättigten Verbindungen dagegen, die diesen Constitutionstypen entsprechen und der Bernsteinsäurereihe angehören, zeigen nach Walden ein abweichendes Verhalten.

Bei Untersuchungen über den Oxymethylencampher[1]) wurden zwei stereoisomere Benzoate





ermittelt, die sich im Drehungswinkel unterschieden:

α-Benzoat $[\alpha]_D = + 139{,}02$

β-Benzoat $[\alpha]_D = + 189{,}29$

Ferner sind stereoisomere Oxime[2]) hinsichtlich ihres Drehungswertes untersucht worden.

Auch die Verhältnisse des Drehungsvermögens von Gliedern homologer Reihen sind dann untersucht worden.

Hierbei haben Guye und seine Schüler gefunden, dass die Curven für $[\alpha]_D$ von homologen Reihen stets einen bestimmten Verlauf nehmen; sie gehen entweder über ein Maximum oder über ein Minimum oder aber sie zeigen vom ersten Gliede an absteigende oder aufsteigende Werte. Es scheint hierbei, dass der Zuwachs einer CH_2-Gruppe eine bemerkenswerte Wirkung auf das molekulare Drehungsvermögen in den ersten Gliedern ausübt.

Aus folgenden Beobachtungen lässt sich ein Bild der Verhältnisse gewinnen:

---

[1]) Bishop, Claisen, Sinclair A. **281**, 379.

[2]) Wallach, A. **332**, 337.

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
Ameisensaures	Amyl [1])	+ 2,01	+ 2,33°	
Essigsaures	„	+ 2.53	+ 3,29°	+ 0,96
Propionsaures	„	+ 2,77	+ 3,99°	+ 0,70
N-Buttersaures	„	+ 2,69	+ 4,25	
N-Valeriansaures	„	+ 2,52	+ 4,33	
N-Capronsaures	„	+ 2,40	+ 4,46	
N-Heptylsaures	„	+ 2,21	+ 4,42	
N-Caprylsaures	„	+ 2,10	+ 4,49	
N-Nonylsaures	„	+ 1,95	+ 4,44	
Laurinsaures	„	+ 1,56	+ 4,21	
Palmitinsaures	„	+ 1,28	+ 4,17	
Stearinsaures	„	+ 1,27	+ 4,49	

Forster[2]) fand bei den Homologen des Bornylamins folgende Werte.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ in Benzol.	$[M]_D$ in Alkohol.
Bornylamin	—	—	+ 87,3	+ 70,7
Methylbornylamin	+ 96,8	+ 161,6	+ 160,1	+ 135,3
Aethylbornylamin	+ 93,0	+ 168,3	+ 163,4	+ 136,4
N-Propylbornylamin	+ 89,0	+ 173,5	+ 169,8	+ 140,4
Butylbornylamin	+ 81,7	+ 170,7	+ 167,8	+ 135,4

Bei Derivaten des Coniins sind von Wolffenstein[3]) und Hohenemser einige beachtenswerte Untersuchungen vorgenommen worden. Sie fanden, dass optisch-aktive Verbindungen der Piperidinreihe je nach der Eintritsstelle des Alkylrestes verschiedenartig in ihrem Drehungsvermögen beeinflusst werden.

---

[1]) Guye u. Chavanne, C. r. **120**, 456. Bull. soc. chim. [3] **15**, 275 (1896).

[2]) Forster, Trans. **75**, 934.

[3]) Wolffenstein u. Hohenemser, Berichte **32**, 2520; **34**, 2420; 2426.

Eine Einführung von Alkylgruppen am Stickstoff bedingt eine Erhöhung des molekularen Drehungsvermögens, in der α-Stellung dagegen eine Veringerung, z. B.

α-Methylpiperidin $[M]_D = + 36,5$
α-Propylpiperidin $[M]_D = + 23,24$

dagegen für Alkylierung am Stickstoff:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Coniin	15, 7	19,94
N-Methylconiin . .	81,33	114,67
N-Aethylconiin . .	75,62	117,21
N-Propylconiin . .	76,21	128,80
N-Isoamylconiin . .	75,14	148,02

An Untersuchungen in einer Reihe homologer Mentholderivate versuchte Tschugaeff[1]) festzustellen, welche Veränderungen im Drehungsvermögen einer optisch-aktiven Verbindung durch den Eintritt verschiedener inaktiver Substituenten an verschiedenen Teilen ihres Moleküls verursacht werden.

Auf Grund seiner Untersuchungen glaubte er ein gesetzmässiges Verhalten der Molekularrotation in homologen Reihen optisch-aktiver Körper festgestellt zu haben. Prüft man nun die bis dahin gewonnenen Resultate anderer Forscher in homologen Reihen, so findet man allerdings keinen direkten Widerspruch gegen diese Annahme. Tschugaeff definiert dieses Gesetz so:

„Es ist wahrscheinlich, dass bei den Veränderungen der Molecularrotation in homologen Reihen diese Funktion von einem bestimmten Gliede jeder Reihe konstant wird und in weiteren Grenzen nur sehr geringe Schwankungen erleidet". Er hat dieses „annähernd gültige" Gesetz in folgenden zwei Curventabellen veranschaulicht:

[1]) Tschugaeff, B. **31**, 360; 1775.

Tabelle II.

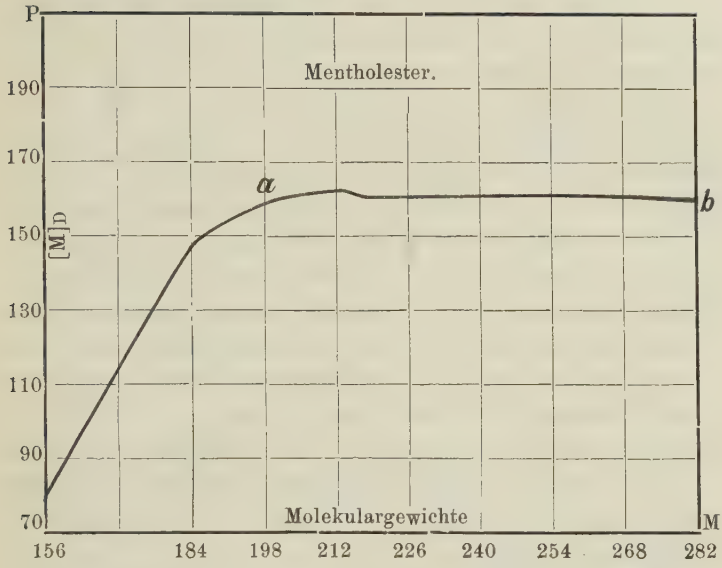
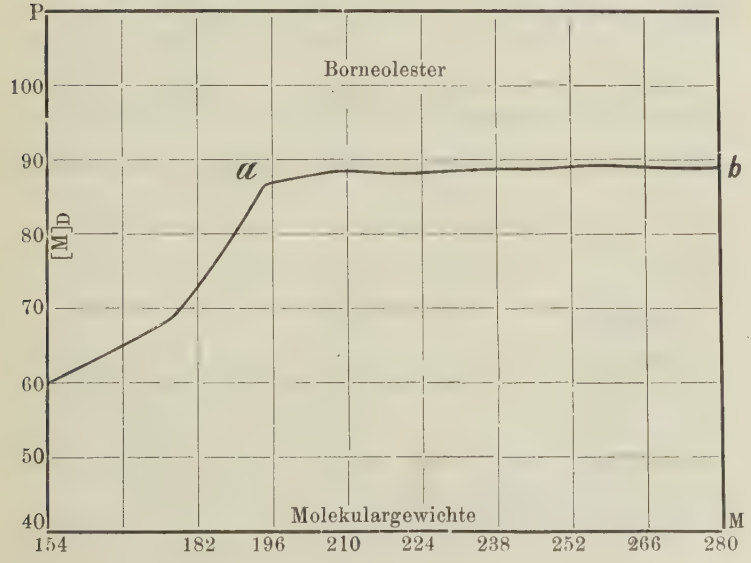


Tabelle III.



Hierbei ist auf Tabelle II der Gang der Molecularrotation bei den homologen Gliedern der Säureester des Menthols, auf Tabelle III der Gang der Molekularrotation bei den Säureestern des l-Borneols angegeben.

Wir sehen also im allgemeinen eine Einwirkung, die bedingt ist durch die verschiedene Entfernung gewisser Substituenten in Beziehung auf das asymmetrische Kohlenstoffatom. Diese Wirkung wird erhöht, wenn man den Phenylrest selbst in verschiedene Beziehung zum asymmetrischen Komplexe bringt. Bei der Weiterverfolgung seiner Arbeiten hat Tschúgaeff[1]) gezeigt, dass mit grösserer Entfernung des Phenylrestes vom asymmetrischen Teile, die starke Wirkung, die jener auf letzteren ausübt, ganz bedeutend abnimmt und zwar um so mehr, je weiter der Benzolkern sich vom asymmetrischen Kohlenstoff entfernt.

Eine ähnliche Wirkung, wie dieser Phenylrest, scheinen auch doppelte und dreifache Bindungen auf das Drehungsvermögen auszuüben.

Walden[2]) untersuchte zuerst die Rotationsänderungen, die beim Uebergange von der einfachen zur doppelten Bindung durch Austritt von 2 H-Atomen auftreten.

Er findet bei den Amylestern gesättigter und ungesättigter Säuren, dass die Einführung der doppelten Bindung eine Erhöhung des Drehungsvermögens herbeiführt: z. B.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
N-Buttersaures Amyl[2])	+ 2,81	4,43	2,19
Crotonsaures „	+ 4,24	6,62	
Iso-Buttersaures „	+ 3,10	4,90	0,57
Methacrylsaures „	+ 3,51	5,47	u. s. w.

[1]) Tschugaeff, B. **31**, 1771.

[2]) Walden, Z. f. Phys. Chemie **20**, 569.

dass aber der dreifachen Bindung ein geringerer Einfluss zukommt, als der doppelten:
z. B.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
Hydrozimtsaures Amyl $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO_2C_5H_{11}$	2,26	4,98	11,38
Zimtsaures Amyl $C_6H_5 - CH = CH - CO_2C_5H_{11}$	7,51	16,36	4,31
Phenylpropiolsaures Amyl $C_6H_5 - C \equiv C - CO_2C_5H_{11}$	5,58	12,05	

Bemerkenswert ist nun, dass die Wirkungen von doppelter Bindung und Phenylrest sich addieren.

Die Differenz zwischen den Molekularrotationen von Zimtsäure und Hydrozimtsäure ist bedeutend grösser, als diejenige zwischen Buttersäure und Crotonsäure.

Untersuchungen über die Menthylester der ungesättigten aliphatischen Säuren führten Rupe[1]) zu folgenden Ergebnissen:

1. Die einzelnen, nach der Lage der Doppelbindung zu unterscheidenden Klassen der ungesättigten Säuren bilden jede für sich eine homologe Reihe, deren spezifische Drehungen einander parallel laufende Kurven bilden.

2. Die spezifischen Drehungen nehmen von der Crotonsäure zu den Pentensäuren hin stark, von da an allmählich ab.

3. Je näher die doppelte Bindung dem asymmetrischen Kohlenstoffatome steht, um so grösser ist die spezifische Drehung des betreffenden Esters.

4. Die doppelte Bindung übt nur in derjenigen Stellung, in der sie dem asymmetrischen Kohlenstoffatom am nächsten

[1]) Rupe, A. **327**, 165.

steht, also in der α-β-Stellung, einen das Rotationsvermögen verstärkenden Einfluss aus, wenigstens von den Pentensäuren an, so dass nur die α-β-Säuren stärker drehen, als die entsprechenden gesättigten Säuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen. Von den Pentensäuren an fallen die spezifischen Drehungen der β-γ-Säuren mit denjenigen der gesättigten Säuren zusammen.

Methylester der	p	$d\frac{20}{4}$	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Crotonsäure	8,951	0,8022	—6,52°	—90,67°	203,1
αβ-Pentensäure	9,250	0,8020	—5,52	—74,41	177,1
βγ-Pentensäure	9,069	0,8013	—5,27	—72,51	172,5
γδ-Pentensaure	9,006	0,8010	—4,85	—67,32	160,2
αβ-Hexensäure	9,0032	0,8006	—4,95	—68,38	172,4
βγ-Hexensäure	9,147	0,8009	—4,77	—65,11	164,1
γδ-Hexensäure	9,711	0,8020	—4,75	—60,93	153,5
δε-Hexensäure	8,975	0,8005	—4,40	—61,25	154,4
αβ-Heptensäure	9,006	0,8000	—4,76	—66,03	175,5

5. Eine Kombination von zwei Doppelbindungen in der Stellung, welche Thiele[1]) „conjugierte“ nennt, übt einen sehr bemerkenswerten Einfluss auf das Rotationsvermögen der betreffenden Substanzen aus.

Menthylester der Sorbinsäure: — 88,53°
Menthylester der βγ-Hexensäure: — 65,11°
Menthylester der αβ-Hexensäure: — 68,38°
Menthylester der Capronsäure: — 64,86°

Systematische Untersuchungen über den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver cyklischer Verbindungen sind bisher wenig ausgeführt worden,

[1]) Litteraturang. J. Thiele, Annalen, **306**, 87.

obwohl zahlreiche derartige Verbindungen in der Terpen- und Kampherreihe bekannt sind.

In der alicyklischen Reihe studierte Zelinsky[1]) diese Verhältnisse:

Bei seinen Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass „die optische Aktivität der einfachsten cyklischen Kohlenwasserstoffe durch Aethylenbindung in gewissen Fällen bedeutend gesteigert wird."

Er ging aus von β-Methylketopentamethylen von Semmler[2]) und vom β-Methylketohexamethylen von Wallach[3]) und fand für das Methylcyklopenten den hohen Drehwert $[\alpha]_D = + 59{,}07^0$ und für das Methylcyklohexen $[\alpha]_D = + 81{,}47^0$.

„Der Zustand der Spannung, meint Zelinsky am Schluss seiner Abhandlung, die in den ungesättigten, ringförmigen Molekeln bedeutend erhöht ist, findet seinen Ausdruck, wo es sich um aktive Formen handelt, in der Zunahme des Drehungsvermögens."

Weiterhin erhielten Zelinsky und Zelikow bei Abspaltung von Wasser aus cyklischen aktiven Alkoholen stark drehende ungesättigte Kohlenwasserstoffe[4]).

Eine ähnliche Beobachtung konnte ich selbst in meiner Arbeit über die Synthese des β-Coniceins machen. Ich fand die spezifische Drehung des aktiven α-Allylpiperidins

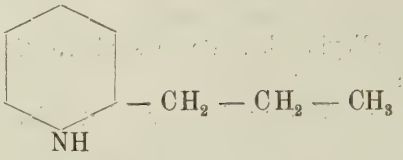
$$— CH = CH — CH_3$$

$$[\alpha]_D = — 50{,}47$$
$$[M]_D = — 63{,}18$$

---

[1]) Zelinsky, Ber. **35**, 2488; 2677.
[2]) Ber. **25**, 3417. **26**, 3517.
[3]) Ann. d. Ch. **289**, 338.
[4]) Ber. **34**, 3255.

während das Coniin



$$[\alpha]_D = + 15{,}7^0$$
$$[M]_D = + 19{,}94$$

ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen aufweist.

Also auch hier bedingte die Einführung einer doppelten Bindung eine Erhöhung des Drehungsvermögens. Rupe[1]) untersuchte im Anschluss an die Arbeiten von Zelinsky den Einfluss der doppelten Bindung auf das Drehungsvermögen aktiver Verbindungen bei hydrierten cyklischen Säuren, und zwar nahm er die Menthylester der Hydro-Benzoesäuren und α-Naphtoesäuren.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ist hervorzuheben, dass der Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen auch bei den cyklischen Verbindungen, (ähnlich wie bei den ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe) je nach ihrer Lage ein verschiedener ist.

Den höchsten Drehwert besitzen die aromatischen Verbindungen; durch das Eintreten von Wasserstoffatomen tritt eine Verminderung ein und sinkt bei den vollständig hydrierten Säuren auf ein Minimum.

Die Differenz zwischen der spezifischen Drehung (des Mentholesters) der rein aromatischen und der vollkommen reduzierten Säure nennt Rupe die Hydrierungsdrehung. Sie beträgt für die

Benzoësäurereihe 24,42°
für die α-Naphtoesäurereihe 31,51°.

Schliesslich ist auch die Differenz zwischen dem Rotationsvermögen der αβ-Säuren und der βγ-Säuren bei den cyklischen Verbindungen bedeutend grösser, als bei den aliphatischen

---

[1]) Rupe, Ann. **327**, 187.

Hexensäuren. In diesem letzteren Falle zeigt sich wohl der Unterschied, der durch den Gegensatz zwischen Ringform und offener Kette bedingt ist.

Van't Hoff hat zuerst in der „Lagerung der Atome im Raume" hervorgehoben, dass die Ringschliessung selbst einen bedeutenden Einfluss auf die Grösse und den Sinn der spezifischen Drehung ausübt. Sie wirkt wahrscheinlich ähnlich wie die Doppelbindung, da bei beiden ein Atomverlust auftritt.

Man hat zunächst einige Säuren mit ihren Anhydriden und Laktonen verglichen und gefunden, dass das Drehungsvermögen sehr zunimmt. Auch bei den ringförmig konstituierten Laktonen der Zuckergruppe ist das Drehvermögen grösser als bei den laktonbildenden Säuren. Was nun Verbindungen anlangt, die mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome in einem Molekül besitzen, so hat van't Hoff die Annahme gemacht, dass sie ein Drehungsvermögen besitzen, das gleich der algebraischen Summe ihrer Gruppenrotationen ist, d. h. mit andern Worten:

„Die von einem gegebenen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Drehung wird als unabhängig betrachtet von der Konfiguration der Gruppen um die anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül[1])".

Guye und Gautier[2]), sowie (unabhängig von diesen) Walden[3]) haben diese Annahme einer experimentellen Prüfung unterzogen und sie im wesentlichen bestätigt.

Diese Forscher stellten isomere flüssige Amylester in folgenden drei Combinationen dar:

I. aus aktiver Säure und inaktivem Alkohol,
II. aus inaktiver Säure und aktivem Alkohol,
III. aus aktiver Säure und aktivem Alkohol.

---

[1]) Rosanoff, Z. f phys. Chemie **56**, 567.

[2]) Bull. Soc. chim. **9**, 403. Comp. rend. **119**, 740; **120**, 632. **121**, 827.

[3]) Walden, Z. f. phys. Chemie **15**, 638.

Man fand, dass die nach Methode III dargestellte Substanz ein Drehungsvermögen besass, das gleich der Summe der spez. Drehungen der Ester I und II war.

Diese Summierung der Drehwirkungen der asymmetrischen Gruppen wurde zum Prinzip der „optischen Superposition".

Die Giltigkeit dieser Hypothese und die Richtigkeit der Versuche wurde von Rosanoff[1]) bestritten. Infolge experimentell technischer Erwägungen über die bisherige Forschung kommt er zu einer Ansicht, die er so formuliert:

„Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Zusammensetzung, der Konstitution und der „Konfiguration" seiner vier Gruppen ab."

Aus allen bisher ausgeführten Messungen über das spezifische Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen geht zur Genüge hervor, dass die endgültige Lösung des Problems, die quantitativen Beziehungen zwischen Aktivität, Konstitution und Natur der Elemente aufzufinden, augenblicklich noch in weite Ferne gerückt ist, ja vielleicht, wie manche Forscher behaupten, sich niemals wird lösen lassen.

---

[1]) M. A. Rosanoff, Z. f. phys. Chem. **56**, 567.

Experimenteller Teil.

Darstellung des α-Pipecolylmethylalkins.

$C_8H_{17}NO$.

Das α-Pipecolylmethylalkin wurde aus dem Picolylmethylalkin in der von A. Ladenburg[1]) angegebenen Weise dargestellt.

Aequimolekulare Mengen von α-Picolin, das aus dem käuflichen durch Auffangen der Fraktion von 128—132°, gewonnen wurde und Acetaldehyd wurden unter Zusatz von Wasser bei 144—150° 14 Stunden im Autoklaven erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf das unveränderte Picolin abgetrieben, getrocknet, rektifiziert, um aufs neue wieder zu Kondensationen Verwendung zu finden. Der wässrige Rückstand wurde salzsauer gemacht und zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt, um die etwa gelösten Aldehyde zu entfernen.

Mit konzentrierter Natronlauge wurde das Alkin in Freiheit gesetzt, die Lösung viermal mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform auf dem Wasserbade abdestilliert. Das gesammelte Rohalkin wurde mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und nach Verdunsten des Chloroforms zweimal im Vakuum destilliert. Das Hauptprodukt ging bei 118—122° bei 16—17 mm. Druck über.

Die Ausbeute betrug 4—5 %.

[1]) Ber. Ann. **301**, 144.

Das schwachgelb gefärbte Picolylmethylalkin wurde in Portionen von 15 gr. mit je 60 gr. Natrium in einer heissen, absoluten alkoholischen Lösung reduziert und so in α-Pipecolylmethylalkin übergeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand, der das reduzierte Alkin enthielt, mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde darauf mit stark verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und vom Aether getrennt.

Die salzsaure Lösung wurde eingedampft; sie enthielt neben dem Chlorhydrate des Alkins unangenehm riechende Schmieren, die in Wasser sehr schwer löslich sind und nach längerer Zeit fest wurden.

Aus dem in Wasser gelösten, und von den Schmieren abdestillierten Chlorhydrate des Alkins wurde dieses selbst durch konzentrierte Natronlauge in Freiheit gesetzt und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde der Aether verdampft und die Base destilliert. Sie ging über bei 221—228°. Es ergaben sich ca 80 gr. Alkin. Nach längerem Stehen begann das Alkin Krystalle abzuscheiden; es krystallisierte aber nur ein Teil des Alkins aus, da scheinbar ein Gemenge mehrerer Komponenten vorliegt.

Darstellung des inaktiven α-Allylpiperidins.

$(C_8H_{15}N)$

Aus dem eben dargestellten α-Pipecolylmethylalkin wurde nun durch Wasserabspaltung das inaktive α-Allylpiperidin dargestellt. Zu diesem Zwecke erwärmte ich das reine, schwach gelblich gefärbte α-Pipecolylmethylalkin auf dem Wasserbade, um die teilweise gebildeten Krystalle zu lösen, und liess, unter fortwährender Durchschüttlung die Lösung tropfenweise in einen Rundkolben zur vierfachen Menge Phosphorsäureanhydrid zufliessen. Dann erwärmte ich die Mischung in dem Rundkolben auf dem Wasserbade zwei Stunden im Wasserstoffstrom.

Das Reaktionsgemisch wurde dann in Eiswasser gelöst und mit Wasserdampf etwa gebildete Kohlenwasserstoffe übergetrieben.

Der Rückstand wurde stark alkalisch gemacht und das abgeschiedene α-Allylpiperidin in einem kleinen Scheidetrichter durch Uebertreiben mit Wasserdampf aufgefangen.

Die Base wurde darauf über Stangenkali getrocknet und der Destillation unterworfen.

Der Siedepunkt lag zwischen 160—170°.

Das Pikrat.

Um das inaktive α-Allylpiperidin von dem Iso-α-Allylpiperidin zu trennen, welches ein öliges Pikrat bildet, wurden äquimolekulare Mengen umkrystallisierter Pikrinsäure in Alkohol gelöst und das gesammelte inaktive α-Allylpiperidin allmählich zugesetzt.

Beim Erkalten des Alkohols krystallisierte das Pikrat des α-Allylpiperidins in schönen gelben Krystallen aus, während das Pikrat des Iso-α-Allylpiperidins in der alkoholischen Mutterlauge verblieb.

Die Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet.

Ich erhielt ca. 50 gr. festes Pikrat. Dieses Pikrat ergab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 113—114,5°.

Analyse:

$C_8H_{15}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

0,1620 gr. Substanz: 22,8 ccm. N bei 17° 755 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 16,00	16,24

Das Pikrat wurde in der Kälte mit Schwefelsäure, die im Verhältnis 1 : 2 verdünnt war, zerlegt, von der ungelösten Pikrinsäure abfiltriert und aus der schwefelsauren Lösung unter Eiskühlung die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt. Dann schüttelte ich mehrmals mit Aether aus und destillierte mit Wasserdampf über, da immer etwas Pikrinsäure in der ätherischen Base gelöst bleibt. Das Destillat wurde mit

Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Das salzsaure Salz krystallisiert aus konzentrierter wässriger Lösung in schönen flimmernden Blättchen aus.

Es ist sehr schwer in Aceton, leichter in absolutem Alkohol, und sehr leicht in Wasser löslich.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates wurde bestimmt zu 206—207°. (Während Löffler[1]) 208—209° angibt.) Nun wurde aus dem salzsauren Salz die Base mit Natronlauge abgesondert, mit Kali getrocknet uud destilliert. Sie sott bei 170—171° bei 755,5 mm.

Es wurden erhalten 13,5 gr. inaktives α-Allylpiperidin.

Die Spaltung dieser Base wurde nun in folgender Weise durchgeführt; sie führte wie Löffler in seiner Arbeit über: „die Konstitution des Conhydrins und der Conicëine" richtig vermutete zu dem aus Conhydrin gewonnenen aktiven l-Allylpiperidin, oder β-Conicëin.

I.

Spaltung des inaktiven α-Allylpiperidins in die optischen Antipoden.

$(C_8H_{15}N)$

13,5 gr. Base wurden zur Bildung des sauren weinsauren Salzes mit 16,2 gr. d-Weinsäure, die in 15 ccm. Wasser gelöst war, unter Kühlung gemischt.

Nach Einimpfung eines Krystalles von l-weinsaurem β-Conicëin begann alsbald die Krystallisation.

Die Krystalle wurden nach eintägigem Stehen im Vacuum-Exsiccator von dem zähen Syrup der Mutterlauge abgesaugt, abgepresst, aus Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Ich erhielt 13 gr. d-weinsaures α-Allylpiperidin.

$(C_8H_{15}N^{\circ}C_4H_6O_6 + 2aq)$

vom Schmelzpunkt: 60—61°.

---

[1]) Löffler, Konstitution des Conhydrins und der Conicëine.

Bei der zweiten Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 61—63°. Ich wiederholte das Umkrystallisiereu noch dreimal, bis ich schliesslich noch 5,78 gr. weinsaures Salz hatte.

Der Schmelzpunkt der Fraktionen 3—5 blieb konstant auf 62—63°. Der Schmelzpunkt des l-weinsauren Salzes von dem aus Conhydrin gewonnenen β-Conicëin stimmt hiermit überein.

Die Mutterlaugen der verschiedenen Krystallfraktionen wurden gesondert aufbewahrt.

Nunmehr wurde das schwer lösliche saure d-weinsaure Salz (5,7 gr.) mit Alkali zerlegt und mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wurde mit Kali stark alkalisch gemacht, worauf die Base sofort zu schönen, langen Nadeln erstarrte.

Ihr Schmelzpunkt war 37—38°. Da der Schmelzpunkt der aus Conhydrin gewonnenen Base nach Löfflers Angaben 40—41° beträgt, so wurde die übrig gebliebene Base noch einmal mit der berechneten Menge d-Weinsäure angesetzt und noch einmal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt betrug wieder konstant 62—63°. Die Base selbst schmolz bei 38,5—39°. Da zu einer nochmaligen Reinigung das Material nicht ausreichte, so wurde mit der vorhandenen Base das optische Drehungsvermögen bestimmt. Im 3-Centimeterrohr mit Wärmemantel bei 45° ergab sich der Drehungswinkel zu 4,15°. Daraus folgt das optische Drehungsvermögen

$$\alpha_D^{45} = 42{,}5^0$$

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{45} = 49{,}89^0$$

Das molekulare Drehungsvermögen hat den Wert

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100} = 62{,}45^0$$

Da der Wert von α um etwa 1 Grad von dem von Löffler angegebenen Werte abweicht, das Material aber zu

einer weiteren Reinigung durch das d-Bitartrat nicht ausreichte, so wurde der von der ersten Krystallisation des weinsauren Conicëins abgesaugte Syrup mit l-Weinsäure angesetzt, um die l-Base zu gewinnen.

Das d-Bitartrat ergab:

$$C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$$

Analyse:

0,1755 gr. Substanz:
0,2998 gr. CO_2
0,1334 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 46,25	46,6
H % = 8,12	8,50

Mit dem Reste der d-Base wurden nun zum Vergleich mit den Salzen des auf gleichem Wege aus Conhydrin dargestellten β-Conicëins, noch einige Salze dargestellt.

Das salzsaure Salz

der d-Base ist luftbeständig und krystallisiert in schönen Nadeln aus Alkohol und Aceton. Es ist in Wasser leicht löslich. Es schmilzt nach dem Trocknen bei 181—182°, während das racemische Salz vor der Spaltung bei 206—07° geschmolzen war und stimmt dieser Schmelzpunkt genau mit den für das salzsaure β-Conicëin von Löffler angegebenen Werten überein. (181—182°).

Die Analyse ergab:

$$C_8H_{15}N \cdot HCl$$

0,1424 gr. Substanz:
0,3108 gr. CO_2
0,1172 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 59,39	59,46
H % = 9,96	9,98

Das Goldsalz.

$[C_8H_{15}NHClAuCl_3]$.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid in kleinen Nädelchen aus, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 123—124° schmelzen.

Analyse:

$C_8H_{15}NHClAuCl_3$

0,0993 gr. Substanz:

0,0421 gr. Au

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 42,39	42,34

Das Platinsalz.

$[(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4]$

Zur salzsauren Lösung der Base wurde Platinchlorid in wässriger Lösung zugesetzt und das Gemisch über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuumexsiccator verdunstet. Es krystallisiert in schönen Nadeln. Aus heissem Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 175—177°.

0,1009 gr. Substanz gaben:

0,03 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 29,57	29,73

Auch Gold- und Platinsalz der gespaltenen Base stimmten mit den entsprechenden Salzen des aus Conhydrin gewonnenen β-Conicëins überein.

Reindarstellung der l-Base.

Aus der syrupösen Mutterlauge des d-Bitartrates wurde die Base mit Alkali abgeschieden und nach dem Trocknen auf ihr optisches Drehungsvermögen geprüft. Es wurde $\alpha = -29{,}75°$ gefunden.

Diese Base, 4,063 gr., wurde nun zur weiteren Reinigung mit der berechneten Menge, 4,875 gr. l-Weinsäure in das Bitartrat übergeführt.

Nach eintägigem Stehen im Vacuumexsiccator krystallisierte das l-weinsaure Salz der Base aus. Es wurde zweimal umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 63°.

Die Analyse ergab: lufttrocken

0,1174 gr. Substanz:
0,1972 gr. CO_2
0,0860 gr. H_2O

$(C_8H_{15}NC_4H_6O_4 + 2H_2O)$

Berechnet:	Gefunden:
C % = 46,25	45,81
H % = 8,11	8,19

über H_2SO_4 getrocknet:

0,0833 gr. Substanz:
0,1577 gr. CO_2
0,0616 gr. H_2O

$(C_8H_{15}NC_4H_6O_4$

Berechnet:	Gefunden:
C % = 52,33	51,69
H % = 7,72	8,28

Das so gereinigte Salz wurde darauf in Wasser gelöst und die Base mit Kalilauge in Freiheit gesetzt. Sie erstarrt sofort in prachtvollen, rein weissen Nadeln. Sie wurde wieder verflüssigt, von der Lauge getrennt und über Stangenkali in einem kleinen Reagenzrohr getrocknet. Der Schmelzpunkt dieser Base wurde gefunden zu 39,5—40,5°.

In einem kleinen Pyknometer wurde das spezifische Gewicht der Base bei 50° bestimmt und auf Wasser von 50° bezogen.

Es ergab sich:

$d = 0{,}8520$, während

Löffler für seine aus Conhydrin gewonnene Base $d = 0{,}8519$ angibt.

Im Polarimeter konnte nun das optische Drehungsvermögen bestimmt werden.

Im 3-Centimeterrohr mit Wärmemantel fand ich bei 45° den Drehungswinkel — 12,9°. Daraus berechnet sich der Drehungswert:

$$\alpha_D = -43{,}0.$$

Das spezifische Drehungsvermögen ist demnach:

$$[\alpha]_D^{45^0} = -50{,}47^0$$

und das molekulare Drehungsvermögen

$$[M]_D = -63{,}18^0.$$

Zum Vergleiche mit dem aus Conhydrin gewonnenen β-Conicëin wurden folgende Salze dargestellt:

Das salzsaure Salz.

$C_8H_{15}NHCl$

Ein kleiner Teil der noch vorhandenen Base wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und das salzsaure Salz der l-Base aus Alkohol und Aceton Gemisch umkrystallisiert.

Es schmilzt bei 182—183°.

Die Analyse ergab:

0,1310 gr. Substanz gaben:
0,2841 gr. CO_2
0,1173 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 59,38	59,15
H % = 9,99	10,02

Das Goldsalz.

$C_8H_{15}NHClAuCl_3$

Das Goldsalz der l-Base fiel auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base alsbald in feinen, kleinen Nädelchen aus. Es schmolz nach dem Trocknen bei 124—125°.

Das Goldsalz des β-Conicëins schmilzt bei 123°.

0,1428 gr. Substanz:
0,0605 gr. Au

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_8H_{15}NHClAuCl_3$	
Au % = 42,39	42,37

Das Platinsalz

wurde erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base und Eindunsten im Vacuumexsiccator.

Es krystallisierte in glänzenden Nadeln, die nach dem Trocknen bei 175—177° schmolzen.

Das Platinsalz des β-Conicëins schmilzt bei 176°.

0,1442 gr. Substanz:
0,0424 gr. Pt

$(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 29,57	29,40.

Das Pikrat ist ebenso, wie beim β-Conicëin ein Oel, zum Unterschiede von dem schön krystallisierenden Pikrate der racemischen Base.

Das aus dem Conhydrin gewonnene feste β-Conicëin und das von mir durch Spaltung des α-Allylpiperidins gewonnene l-α-Allylpiperidin zeigen somit in allen Eigenschaften und in ihren Salzen vollkommene Uebereinstimmung, wie an der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	β-Conicëin aus Conhydrin	l-α-Allylpiperidin
1	Schmelzp. d. Base 40—41°	Schmelzp. d. Base 39,5—40,5
2	Siedepunkt d. Base 168—169°	Siedepunkt „ 168—160
3	spec. Gewicht $d\frac{50}{4}$ 0,8519	spec. Gewicht $d\frac{50}{4}$ 0,852
4	$[\alpha]_D^{43}$ —50,64°	$[\alpha]_D^{45}$ —50,47°
5	Bitartrat Schmpkt. 62—63°	Bitartrat Schmzpkt. 62—63°
6	Chlorhydrat „ 181—182°	Chlorhydrat „ 182—183°
7	Goldsalz „ 123°	Goldsalz „ 124—125°
8	Platinsalz „ 176°	Platinsalz „ 175—177°
9	Pikrat ist ölig.	Pikrat ist ölig

Zur weiteren Prüfung der Identität der aus Conhydrin gewonnenen Salze mit den synthetisch aus Pipecolylmethylalkin dargestellten Salzen des β-Conicëins wurden gemischt:

1. das salzsaure Salz des aktiven β-Conicëins aus Conhydrin, Schmelzpunkt 181—182° mit dem salzsauren Salze des aktiven α-Allylpiperidins aus Alkin vom Schmelzpunkt: 181—182°.

Der Schmelzpunkt des Gemisches betrug auch 181—82°.

2. die Bitartrate des aktiven β-Conicëins aus Conhydrin und des aktiven α-Allylpiperidins aus Alkin, beide vom Schmelzpunkt: 62—63°.

Der Schmelzpunkt des Gemisches ergab: 62—63°.

3. das Goldsalz der l-Base des α-Allylpiperidins aus Alkin 124—125° und das Goldsalz des aus Conhydrin gewonnenen β-Conicëins 124°.

Das Gemisch schmolz gleichfalls bei 124—125°.

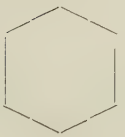
II.

Ueber Iso-α-Allylpiperidin und seine Spaltung.

In einer vorangegangenen Arbeit hat Löffler[1]) gezeigt, dass durch Wasserabspaltung aus dem Conhydrin zwei sekundäre, ungesättigte Basen entstehen; und zwar ist die eine fest, die andere flüssig. Da beide optisch-aktiv sind so können nur folgende Formeln in Betracht kommen:

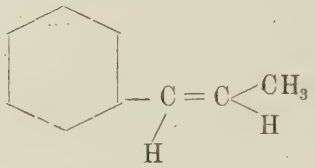
I

und

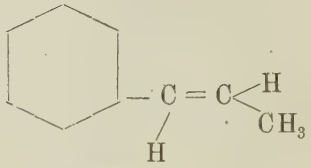
II 

[1]) Löffler, Habilitationsschrift Breslau 1907.

Von diesen beiden kann die Formel I noch in 2 stereoisomeren Formen



(cis)



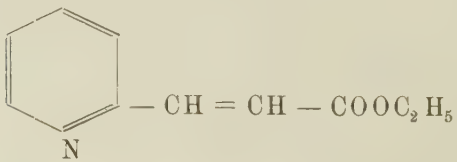
(trans)

auftreten, die einer cis- und trans-Isomerie im Sinne der Maleïn- und Fumarsäure entsprechen.

Nun erhält man aus dem α-Pipecolylmethylalkin durch Wasserabspaltung auch zwei inaktive ungesättigte Basen, von denen die eine fest und die inaktive Form des aus Conhydrin gewonnenen β-Conicëins ist. Die andere, die Isoverbindung, ist, ebenso wie die aus Conhydrin gewonnene zweite Base, flüssig und konnte von mir in die optisch-aktiven Komponenten zerlegt werden. Da die aus Conhydrin gewonnene Iso-Base indes noch nicht in reiner Form dargestellt ist, so konnte sie nicht mit der hier zerlegten Iso-Verbindung, die aus dem Alkin gewonnen wurde, zum Vergleich herangezogen werden, was Aufgabe späterer Arbeiten sein soll.

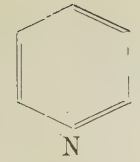
Auch über die Strukturformeln dieser beiden Basen lässt sich bis jetzt keine bestimmte Auskunft geben. Nach einer Mitteilung von Löffler würde folgender Weg eventuell zum Ziele führen:

Der Ester der α-Pyridylakrylsäure[1])



soll sich nach der bekannten Methode von Ladenburg mit Natrium und Alkohol zu ω-Oxy-α-Propylpiperidin reduzieren lassen nach der Gleichung:

[1]) Einhorn, Annalen **265**, 208.



$$— CH = CH — COOC_2H_5 + H_{10} =$$

$$— CH_2 — CH_2 — CH_2OH + C_2H_5OH$$

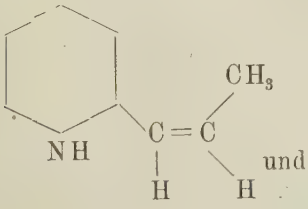
Dieser Piperidylpropylalkohol soll durch Wasserabspaltung mittels Phosphorpentaoxyd eine Verbindung von der Form

$$— CH_2 — CH = CH_2$$ ergeben.

Ist diese identisch mit der einen der beiden aus Pipecolylmethylalkin durch Wasserabspaltung entstandenen Basen, so kommt der anderen die Formel

$$— CH = CH — CH_3$$ zu.

Wenn sie dagegen mit keiner von beiden gleich ist, was wahrscheinlicher ist, so müssen diese beiden Basen stereoisomer sein in dem oben angeführten Sinne.



(cis.) und (trans.)

Bei der Darstellung des Pikrates des inaktiven α-Allylpiperidins bleibt in der Mutterlauge ein öliges Pikrat zurück, das selbst nach monatelangem Stehen nicht auskrystallisiert. Aus diesem öligen Pikrate wurde die mit dem früher beschriebenen α-Allylpiperidin isomere Base [1]) gewonnen. Das ölige Pikrat wurde mit Schwefelsäure 1 : 2 zerlegt, die ausgeschiedene Pikrinsäure abfiltriert, aus der schwefelsauren Lösung der Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das wässrige Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Die so erhaltenen Krystalle des salzsauren Salzes wurden mehrmals aus Aceton und etwas Alkohol umkrystallisiert.

Ich erhielt so schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°, (Löffler fand auch 186—187°).

Aus dem salzsauren Salze wurde die Base mit Natron abgeschieden und mit Kali getrocknet. Sie sott bei 167—71° (Löffler gibt an 166,5—168°).

Das spezifische Gewicht dieser Base ist bei 15° C. $d\frac{15}{4} = 0{,}8670$ — (Löffler fand 0,8695 —).

Auch das bereits von Löffler beschriebene Platinsalz wurde noch einmal hergestellt.

Ich erhielt es aus der salzsauren Lösung bei Zusatz von Platinchlorid. Es fällt zunächst ölig aus, erstarrt dann aber in kleinen Kryställchen, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 139—140° — (Löffler gibt an 138—139°).

Analyse:

0,1702 gr. Substanz:
0,0497 gr. Pt

Berechnet.	Gefunden:
Pt % = 29,52	29,25

[1]) Löffler, Habilitationsschrift. 1907.

Spaltung des Iso-α-Allylpiperidins in die optisch aktiven Komponenten.

($C_8H_{15}N$)

4,35 gr. Iso-α-Allylpiperidin (1 Mol.) wurden mit der berechneten Menge d-Weinsäure (1 Mol.) in wenig heissem Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit begannen sich im Vacuumexsiccator Krystalle abzuscheiden, die nach eintägigem Stehen von dem Syrup der Mutterlauge abgesaugt wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Er ergab sich zu 70—71°.

Das Krystallwasser enthaltende Bitartrat wurde im Vacuum über conc. H_2SO_4 getrocknet und analysiert.

0,0896 gr. Substanz
0,1704 gr. CO_2
0,0637 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C_8H_{15}NC_4H_6O_4$	
C % = 52,34	51,87
H % = 7,71	7,96.

Da nicht viel mehr als 1 gr. Salz vorhanden war, so wurde jetzt die Base mit reiner Natronlauge in Freiheit gesetzt und im Polarimeter polarisiert. Diese aktive Base ist im Gegensatz zu der festen isomeren aktiven Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.

Im 3-Centimeterrohr fand ich den Winkel $\alpha = + 6{,}455°$, d. h. also den Drehungswinkel $\alpha^D = + 21{,}51$, daraus ergibt sich also das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 24{,}81$ und das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D = + 31{,}06$.

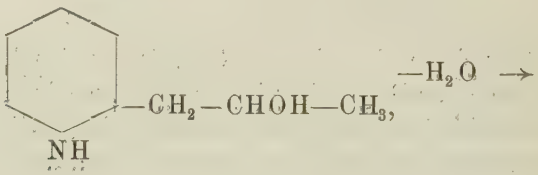
Mit dem übriggebliebenen Reste der Base wurden nun noch zwei Salze dargestellt.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol und Aceton in schönen, weissen Nadeln, es ist luftbeständig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 189—190°. Das Platinsalz war ein Oel, das nach wochenlangem Stehen nicht auskrystallisierte.

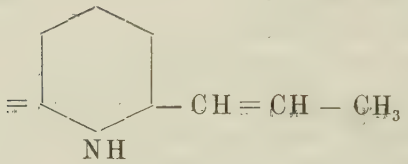
Aus der sirupösen ersten Mutterlauge des sauren, weinsauren Salzes wurde die l-Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, über Stangenkali getrocknet und ihr Drehungsvermögen bestimmt: Im 5-Centimeterrohr fand ich $\alpha = -4{,}44^0$, woraus sich der Drehungswinkel $\alpha = -8{,}88^0$ berechnet.

1,7 gr. (1 Mol.) Base wurden mit 2,0 gr. (1 Mol.) l-Weinsäure in wenig heissem Wasser gelöst. Die erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt, umkrystallisiert und der Schmelzpunkt bestimmt. Sie schmolzen bei 70—72°. Da die vorhandene Menge zu einer weiteren Reinigung des sauren weinsauren Salzes nicht ausreichte, so konnte die l-Base nicht in reiner Form dargestellt werden.

Aus den vorangehenden, experimentellen Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass das β-Conicëin ein l-α-Allylpiperidin ist. Zweifelhaft bleibt aber noch die Stellung der doppelten Bindung in der Seitenkette, da die Wasserabspaltung aus dem Alkin sowohl nach Formel I als auch nach Formel II erfolgen kann.

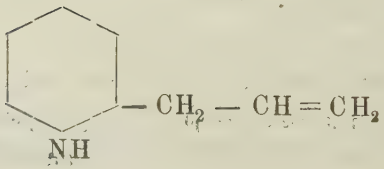


I.



oder

II,



Wenn auch der Formel (I) die grössere Wahrscheinlichkeit zukommt, da die Wasserabspaltung in der Regel in diesem Sinne verläuft, so muss doch die Formel (II) ebenfalls in Betracht gezogen werden. Um nun eventuell näheren Aufschluss über die Lage der doppelten Bindung zu erhalten, wurde noch ein Versuch durchgeführt, der von folgender Ueberlegung ausging: Entspricht das β-Conicëin der Formel (I) so konnte eine Anlagerung von Jodwasserstoff leicht in folgendem Sinne eintreten:

$$-CH=CH-CH_3 + HJ =$$

NH

$$-CH\cdot J-CH_2-CH_3$$

NH

Ersetzt man nun in dieser Verbindung das Jod durch Hydroxyl, so musste man zu einem Alkin gelangen, welches seiner Konstitution nach von dem ursprünglichen Ausgangsprodukt, dem α-Pipecolylmethylalkin

$$C_5H_{10}N\cdot CH_2CHOH\cdot CH_3$$

verschieden, dagegen mit dem von Engler und Bauer[1]) auf eine andere Weise erhaltenen α-Pipecolyläthylalkin

$$C_5H_{10}N\cdot CH-OH\cdot CH_2-CH_3$$

identisch ist. Würde aber das letztere Produkt tatsächlich gebildet, so könnte dem β-Conicëin nur folgende Formel zukommen:

$$C_5H_{10}NCH=CH\cdot CH_3,$$

somit wäre die Lage der doppelten Bindung festgelegt.

---

[1]) Engler u. Bauer. Ber. **24**, 2530; **27**, 1775.

Der Ersatz des Halogens durch Hydroxyl lässt sich in diesem speziellen Falle nicht auf die gewöhnliche Weise mit feuchtem Silberoxyd oder Kali und dergleichen durchführen, da diese freien Halogenbasen ja sofort unter intramolekularer Ringbildung in bicyklische Basen übergehen. Man musste daher in saurer Lösung arbeiten, um die Ueberführung in das Alkin mit Hilfe des Acetylderivates durchzuführen.

Das Jod liess sich, in essigsaurer Lösung mit Silberacetat in der Wärme behandelt, leicht durch die Acetylgruppe ersetzen im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5H_{10}NCH_2 - CHJ - CH_3 + C_2H_3O_2Ag = AgJ + C_5H_{10}N \cdot CH_2 - CH(C_2H_3O_2) - CH_3.$$

Beim Erwärmen des Acetats mit Salzsäure trat Abspaltung der Acetylgruppe ein und zwar unter Regeneration des ursprünglichen α-Allylpiperidins. Dagegen konnte die Verseifung zu dem Alkin durch Erwärmen mit verdünnter Lauge erzielt werden, wobei das α-Pipecolylmethylalkin erhalten wurde, ein Beweis, dass die Anlagerung von Jodwasserstoff in folgendem Sinne verlaufen ist:

$$C_5H_{10}N - CH = CH - CH_3 + HJ =$$
$$C_5H_{10}N - CH_2 - CHJ - CH_3$$

oder

$$C_5H_{10}N - CH_2 - CH = CH_2 + HJ =$$
$$C_5H_{10}N - CH_2 - CHJ - CH_3.$$

Die Lage der doppelten Bindung bleibt demnach noch unaufgeklärt, doch lässt sich dieselbe eventuell nach der früher beschriebenen Methode mit definitiver Sicherheit feststellen, was Aufgabe weiterer Arbeiten sein soll.

Im Folgenden gebe ich die Resultate meiner experimentellen Untersuchung an:

Die aus den mittleren Mutterlaugen des weinsauren Salzes des α-Allylpiperidins abgeschiedene Base wurde mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure gemischt und 8—10 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt.

Beim Erkalten fielen reichliche Mengen jodwasserstoffsaures Jodid in Form von gelblich gefärbten Nadeln aus. Abgesaugt und umkrystallisiert zeigten sie den Schmelzpunkt 167—168°.

Die Analyse ergab:

$C_8H_{16}NJ \cdot HJ$

0,1286 gr. Substanz:
0,1204 gr. CO_2
0,0530 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 25,20	25,53
H % = 4,49	4,61

Dieses Salz (ca. 20 gr.) wurde in ca. 150 cm³ Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberacetat zwei Stunden unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom ausgeschiedenen Jodsilber filtrierte farblose Lösung wurde nochmals mit Silberacetat behandelt, um die letzten Spuren Jod zu entfernen; ein Teil der Lösung des Acetats wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht und eingedampft. Dabei war keine Verseifung eingetreten, sondern die Acetylgruppe abgespalten und das ursprüngliche inaktive α-Allylpiperidin gemischt mit Iso-α-Allylpiperidin regeneriert worden: denn der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes lag bei 197—202°; nach dem Umkrystallisieren ergab sich der Schmelzpunkt 205—206° also analog dem des inaktiven α-Allylpiperidins. Zum Beweise wurde dasselbe noch in das Pikrat übergeführt, das in schönen, grossen Krystallen erhalten wurde, die den für das inaktive α-Allylpiperidin angegebenen Schmelzpunkt 113—115° zeigten.

Der grösste Teil der schwach essigsauren Lösung des Acetats wurde daher mit verdünnter Kalilauge ungefähr $^1/_4$ Stunde lang gekocht; dann nach dem Erkalten noch stark alkalisch gemacht und mit Aether mehrfach geschüttelt; die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt der Base lag

bei 218—228°; also analog dem des α-Pipecolylmethylalkins. Bald krystallisierte die Base auch in den charakteristischen Krystallen des α-Pipecolylmethylalkins aus. Diese wurden abgesaugt, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert; dabei erhielt man recht gut ausgebildete Krystalle, die den Schmelzpunkt 56—57° zeigten; da sowohl Ladenburg[1]) wie Löffler[2]) für das direkt durch Reduktion des α-Picolylmethylalkins gewonnene α-Pipecolylmethylalkin den Schmelzpunkt (45—47°) resp. (47—48°) angaben, so wurde zunächst noch vorhandenes, mir von Dr. Löffler zur Verfügung gestelltes α-Pipecolylmethylalkin gleichfalls aus Ligroin umkrystallisiert und dabei dieselben Krystalle erhalten, die denselben Schmelzpunkt 56—57° zeigten.

Wahrscheinlich wird durch das Umkrystallisieren eine Anreicherung der einen racemischen Form des α-Pipecolylmethylalkins erzielt, ebenso wie ja auch Conhydrin vom Pseudoconhydrin durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können.

Das α-Pipecolyläthylalkin zeigt nach Engler und Bauer[3]) den Schmelzpunkt 99—100°, also bedeutend höher, so dass dieses auf keinen Fall entstanden sein konnte; ausserdem liegt ja auch sein Siedepunkt: 213—218° bedeutend niedriger.

Zum weiteren Beweise, dass sich α-Pipecolylmethylalkin gebildet hatte, wurde noch das Platinsalz und das Goldsalz dargestellt.

Das Platinsalz.

Das Platinsalz dieses Alkins wurde hergestellt durch Hinzufügen der berechneten Menge Platinchlorid zur wässrigen, konzentrierten Lösung des salzsauren Alkins.

---

[1]) Ladenburg, Ann. **301**, 145. Ber. **22**, 2583.
[2]) Löffler, Habilitationsschrift, Breslau 1907.
[3]) Engler und Bauer, Ber. **24**, 2530.

Ich liess es im Vacuum verdunsten, bis sich die ersten Krystalle zeigten. Darauf wurde es an der Luft weiter verdunstet. Man erhält so grosse, verwachsene Tafeln vom Schmelzpunkte 148—149°.

Dieses Salz enthält Krystallwasser, das leicht weggeht. Ladenburg[1]) gibt für das Platinsalz des α-Pipecolylmethylalkins den Schmelzpunkt 149° an.

Analyse:

0,1464 gr. Substanz:
0,0391 gr. Pt

$[(C_8H_{17}NOHCl)_2PtCl_4]$

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 26,60	26,7

Das Goldsalz.

Durch Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base, erhielt ich alsbald das Goldsalz in feinen Krystallen. Es begann das Salz bei 138° zu schmelzen. Es hatte aber keinen glatten Schmelzpunkt; die letzten Reste schmolzen erst bei 146°.

Das Goldsalz des α - Pipecolylmethylalkins schmilzt bei 137°[2]).

Auch das Goldsalz des Conhydrins schmilzt bei 136—38°.

Analyse:

0,1425 gr. Substanz:
0,0580 gr. Au

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 40,80	40,7

Die Schmelzpunkte und die Zusammensetzung der Salze stimmen mit dem Platinsalz und dem Goldsalz des α-Pipecolylmethylalkins überein, sodass ein Zweifel über die Identität dieses aus dem α-Allylpiperidin zurückgewonnenen Alkins mit dem α-Pipecolylmethylalkin nicht bestehen kann.

---

[1]) Ladenburg, Ber. **22**, 2588.

[2]) Löffler, Habilitationsschrift. Breslau 1907.

Lebenslauf.

Ich, Gotthold Friedrich, wurde am 31. Mai 1881 als Sohn des Kaufmanns Leo Friedrich in Breslau geboren. Meine Schulbildung erhielt ich in meiner Vaterstadt am Gymnasium zu Sanct Maria Magdalena und am königlichen Bugenhagen-Gymnasium zu Treptow an der Rega, dass ich im Herbst 1902 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Darauf studierte ich an der Universität zu Breslau 3 Semester die Rechte, hörte aber dabei schon einige naturwissenschaftliche Vorlesungen und widmete mich dann an den Universitäten zu München, Berlin und Breslau ganz dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem Studium der Chemie. In München und Berlin war ich gleichzeitig Hospitant an den dortigen Technischen Hochschulen. Die drei Ferienmonate August, September, Oktober des Jahres 1906 über arbeitete ich im Laboratorium der Gewerbe-Akademie zu Arnstadt in Thüringen. Im Sommer-Semester 1907 bestand ich in Breslau das Verbandsexamen und am 4. März 1908 ebenda das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit in Breslau besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Baumgartner, Brefeld, Ebbinghaus, Franz, Frech, Freudenthal, Gührich, Herz, Hintze, Kneser, Kükenthal, Kühnemann, Ladenburg, Lummer, Löffler, Leonard, Löschmann, Milch, Muther, Partsch, Passarge, Riesenfeld, Rosanes, Sackur, Sachs, Schäfer, Stern, Sturm, Thilenius, Wysogorski.

Bayer, Brie, Dahn, Engelmann‘ Fischer, Jörs, Leonard, Sombart, Wolf.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die bisherigen Forschungen haben noch kein einheitliches Bild über die quantitativen Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen und Konstitution organischer Verbindungen ergeben.
2. Eine einwandsfreie Erklärung für die Existenz der verschiedenen isomeren Zimtsäuren ist auf Grund der Theorien der Gegenwart nicht möglich.
3. Plato kann als der erste Vertreter des kritischen Idealismus betrachtet werden.